

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10182879 A**(43) Date of publication of application: **07 . 07 . 98**

(51) Int. Cl

C08L 9/00
C08J 7/00
C08K 5/54
C08L 83/00

(21) Application number: **08346266**(22) Date of filing: **25 . 12 . 96**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**(72) Inventor: **SUGIZAKI ATSUSHI**
TSUJIMOTO MOTOYOSHI
IWASA TAKESHI(54) **ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new molded elastomer having good moldability and can give a product showing rubber elasticity equivalent to that of a vulcanized rubber over a wide temperature range and oil resistance when post-cross-linked.

SOLUTION: This invention provides a water-curable elastomer composition obtained by dynamically heat-treating a mixture comprising an ethylene/ α -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber, a silicone

cross-linking agent having at least two SiH groups in the molecule, a hydrosilylation catalyst, polyethylene having hydrolyzable silane groups and a process oil and an elastomer molding prepared by molding the above elastomer composition, bringing the molding into contact with water desirably in the presence of a silanol catalyst to cross-link the polyethylene having the hydrolyzable silane groups. This composition is excellent in moldability and can give a molding excellent in high-temperature rubber elasticity and oil resistance.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182879

(43)公開日 平成10年(1998) 7 月 7 日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

C 0 8 J 7/00

C E Q

C 0 8 J 7/00

C E Q A

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

C 0 8 L 83/00

C 0 8 L 83/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平8-346266

(22)出願日

平成 8 年(1996)12月25日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

(72)発明者 杉崎 敦

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 辻本 素芳

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 岩佐 毅

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 エラストマー組成物及び成形品

(57)【要約】

【課題】 良好な成形加工性を有すると共に、後架橋により、広い温度範囲にわたって加硫ゴム並のゴム弾性及び耐油性を備えた新規な成形エラストマーを得る。

【解決手段】 (a) エチレン- α ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、(b) 分子内に SiH 基を 2 つ以上有するシリコン系架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、(d) 加水分解性シラン基を有するポリエチレン及び(e) プロセスオイルからなる混合物を動的に熱処理して得られた水硬化性のエラストマー組成物である。また、このエラストマー組成物を成形した後、好ましくはシラノール触媒の存在下に水分と接触を行い、加水分解性シラン基を有するポリエチレンを架橋させてなるエラストマー組成物である。本発明のエラストマー組成物は、高温時のゴム弾性及び耐油性に優れると共に優れた成形性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、(b) 分子内にSiH基を2つ以上有するシリコン系架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、(d) 加水分解性シラン基を有するポリエチレン、及び(e) プロセスオイルからなる混合物を動的に熱処理して得られた水硬化性のエラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1記載のエラストマー組成物を成形した後、水分と接触を行い加水分解性シラン基を有するポリエチレンをシラノール縮合触媒存在下で架橋させるエラストマー成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、後架橋可能な水硬化性エラストマー組成物に関するものである。本発明の水硬化性エラストマーは良好な成形加工性を有すると共に、後架橋により、広い温度範囲にわたって加硫ゴムのゴム弾性及び耐油性を備えた成形エラストマーを与える。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴムの弾性を有しており加硫を必要とせず、しかも熱可塑性樹脂と同様の優れた成形加工性を備えたエラストマーとして、熱可塑性エラストマーが自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、雑貨、履物等の分野に用いられている。このような熱可塑性エラストマーとして特開昭61-34050号公報等には、共重合体鎖中にビニル芳香族化合物ブロック(ハードセグメント)及び共役ジエン化合物ブロック(ソフトセグメント)を交互に含有する熱可塑性エラストマーが挙げられている。この熱可塑性エラストマーは、各セグメントの割合を適宜変えることにより柔軟性に富むものから剛性のあるものまで各種の規格の製品を製造することができる。しかしながら、ソフトセグメントを多量に含む熱可塑性エラストマー組成物は、引張強度が小さく、耐熱性、流動性、耐油性が低いため、幅広い用途に用いることはできない。

【0003】また、特公昭53-21021号公報には、モノオレフィン共重合体ゴム及びポリオレフィン樹脂に対してゴムの架橋剤として有機過酸化物を用いて溶融混練を行い部分架橋を行った組成物が記載されている。このような熱可塑性エラストマーは、モノオレフィン共重合体ゴムが部分架橋であるため、耐油性及び高温下における形状回復性等が不十分であり幅広い用途に用いることはできない。また、架橋に用いる有機過酸化物より生ずるラジカルによりポリマー鎖の切断が起こり機械的強度の低下を招く傾向がある。

【0004】さらに、特公昭58-46138号公報には、このような欠点を解消するため、熱反応性アルキルフェノール樹脂を架橋剤として用い、モノオレフィン共重合体ゴムのみを優先的に架橋することが記載されてい

る。すなわち、ここには熱可塑性樹脂中でEPDMゴムを選択的にフェノール系加硫剤で架橋させた熱可塑性エラストマーが記載されている。かかる製法により得られる熱可塑性エラストマーは、ゴム成分が完全に架橋されているため、高温下の形状回復性が向上しているが、耐候性や耐油性が不十分である。

【0005】また、米国特許第4803244号には、オルガノシロキサン化合物を用いてモノオレフィン共重合体からなるゴム成分の架橋を行った熱可塑性エラストマーが記載されている。しかしながら、ここに記載された熱可塑性エラストマーは、耐候性は向上するが耐油性は不十分である。また、特開平1-236250号公報には、ポリエチレンなどに加水分解性シランをグラフトした熱可塑性ポリマーをマトリックスとして用い、これにイオウなどシラングラフトポリマーを架橋させない加硫剤により架橋されたゴム粒子を分散させたエラストマー組成物が記載されている。この文献にはイオウやイソシアネート等を用いた架橋の記載があるにすぎず、かかる技術では高温、高速の架橋ができず、イオウのブリードの恐れがあるなど得られた製品の用途が限定される。また、かかる技術で作られたエラストマー組成物は、耐油性は上昇するが、圧縮回復率が不十分である。

【0006】さらに、特開平1-217053号公報にも同様に、加水分解性シラン基を有するポリオレフィン樹脂及び他のポリオレフィン樹脂からなるマトリックスと、ゴムの分散相とからなるエラストマー組成物が記載されている。しかしながら、ゴム相はフェノール架橋がなされておりSiH架橋についての記載はない。また、ここに記載された熱可塑性エラストマーは、耐候性が不十分である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、加硫ゴムと同等のゴム弾性と共に、優れた成形加工性と優れた耐油性を有し、しかも種々の用途に用いた場合の安全性が高く、またベースポリマーを劣化させることがないなど、性能についての長期の信頼性に優れたエラストマー組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは熱可塑性エラストマー組成物の連続相及び分散ゴム相の架橋方法について種々の検討を行ってきた。その結果、後架橋可能な加水分解性シラン基を有するポリエチレンを連続相とし、これに特定の架橋剤により架橋したゴム成分を高分散し、さらにシラノール縮合触媒を配合した水硬化性エラストマー組成物は、成形後、水分により連続相が架橋して優れた特性を有するとの知見を得て本発明を完成するに至った。本発明は：

(a) エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、(b) 分子内にSiH基を2つ以上有するシリコン系の架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、(d)

加水分解性シラン基を有するポリエチレン、及び(e)プロセスオイルからなる混合物を動的に熱処理して得られた水硬化性のエラストマー組成物及び成形品を提供するものである。

【0009】本発明において、好ましくは、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a)が、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムであり、分子内にSiH基を2つ以上有するシリコン系架橋剤(b)が、オルガノハイドロジェンシロキサンであり、加水分解性シラン基を有するポリエチレン(d)が、ポリエチレンに対して有機不飽和シラン及び遊離ラジカル発生剤を反応させて得られたものであり、さらに、プロセスオイル(e)がパラフィン系オイルである混合物を動的に熱処理して得られた水硬化性のエラストマー組成物及び成形品を提供するものである。

【0010】また、本発明は前記の水硬化性エラストマー組成物を成形した後、好ましくはシラノール触媒の存在下に水分と接触させて加水分解性シラン基を有するポリエチレンを架橋させたエラストマー組成物及びその製造法を提供するものである。本発明のエラストマー組成物を製造するには、特にエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して、プロセスオイルを0.05~150重量部、加水分解性シラン基を有するポリエチレン10~120重量部、架橋剤3~7重量部、ハイドロシリル化触媒(架橋触媒)0.001~5重量部を混合し、動的に熱処理した後、シラノール縮合触媒0.001~3重量部を加えて熔融混練し、水分と接触させ加水分解性シラン基を有するポリエチレンを架橋するのが好ましい。

【0011】本発明にて得られた架橋されたエラストマー組成物は：

(i) シラノール基の脱水縮合により架橋された加水分解性シラン基を有するポリエチレンからなるマトリックス、及び(ii) 該マトリックス中に分散され、かつ架橋されたエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの分散相を含む構造を有するものと考えられる。

【0012】

【発明の実施の形態】

分散相

(a) ゴム成分

本発明で用いられるゴム成分は、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムである。 α -オレフィンは炭素数3~15のものが好ましい。具体的な α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセンなどが好ましい。これらの内でも、プロピレンは、その入手が容易であること、得られるエラストマー組成

物の耐衝撃性に優れることなどから特に好ましい。

【0013】非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン(DCPD)、5-(2-メチル-2-ブテニル)-2-ノルボルネン(MBN)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、メチルテトラヒドロインデン(MTHI)、及び1,4-ヘキサジエン(HD)などを用いることが好ましい。これらの中で入手の容易さから、DCPD、ENB、HDが好ましく、とりわけジエンをより多く導入することのできるENBが好ましい。したがって、本発明で用いられるエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとしては、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが最も好ましい。

【0014】かかる共重合体ゴムのエチレン/ α -オレフィン比は、好ましいゴム弾性を得るため、重量比で50/50~90/10、さらに好ましくは60/40~80/20である。本発明にて用いられるゴムのムーニ粘度[ML₁₊₁(125℃)]は10~120、好ましくは40~100である。ゴムのムーニ粘度が10未満であると、架橋ゴム中の自由末端鎖の割合が多くなり、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。一方、ムーニ粘度が120を超えると成形加工性が著しく低下し好ましくない。なお、このようなゴム成分には、パラフィン系オイルを予め熔融混練(油添)し、見掛けのムーニ粘度を120以下に調整したものが市販されており、これを用いることもできる。また、ゴムのヨウ素価は反応性の指標であって値が大きいほど高活性を意味するが、本発明で用いられるゴムでは10~30、特に15~30の高活性のゴムが好ましい。

【0015】(b) ゴム架橋剤及び(c) ゴム架橋触媒次に本発明で用いられる、分子内にSiH基を2つ以上有するシリコン系架橋剤(ゴム架橋剤)及びハイドロシリル化触媒(ゴム架橋触媒)は、ゴム成分を架橋しゴム弾性を発現させるために添加する。架橋触媒は、ゴム架橋剤が架橋反応を起こすために用いられる触媒、あるいは架橋反応を助ける架橋助剤である。架橋触媒を用いることにより、実用的な速度で架橋反応が進行する。分子内にSiH基を2つ以上有するシリコン系架橋剤による架橋とは、SiH基による、ゴム成分中の不飽和炭化水素への選択的な付加反応(ハイドロシリル化)を用いたものである。ここで用いられる架橋剤は、2分子以上のゴムに対して付加するため、架橋剤1分子中に2つ以上のSiH基を有する必要がある。

【0016】このようなシリコン系架橋剤の好ましい例としては、下記の環状オルガノハイドロジェンシロキサン(I)、線状オルガノハイドロジェンシロキサン(II)及び四面体オルガノハイドロジェンシロキサン(III)などのオルガノシロキサン構造を有する化合物及びこれらより誘導された化合物が挙げられる。ゴムの架橋密度を上げるにはシリコン系架橋剤のSiH基が多いほど好まし

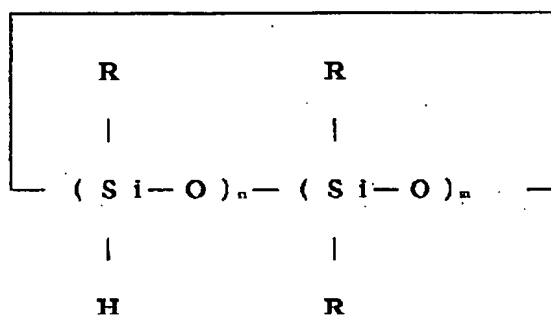
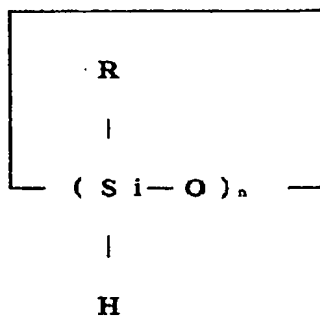
い。これらシリコン系架橋剤のうちでも分子内に5個以上のSiH基を有する線状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン(II)が好ましく、より好ましくは10個以上であり、15個以上のものが最も好ましい。さらに、好ましい架橋剤としては、下記のII-②、II-④のよう*

*なSiH基を含有するユニットのみで構成されている線状オルガノハイドロジェンシロキサンが挙げられる。

【0017】

【化1】

環状オルガノハイドロジェンシロキサン(I)



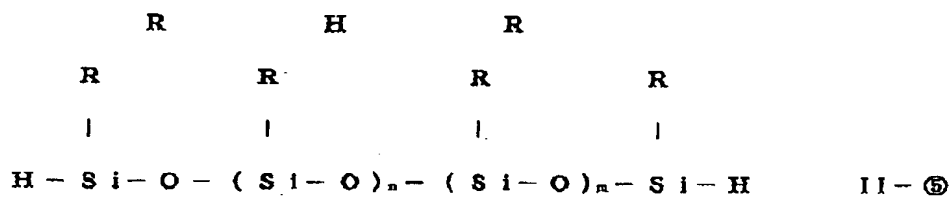
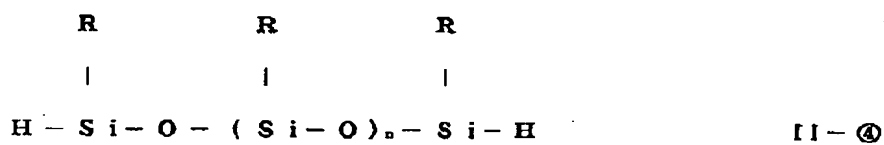
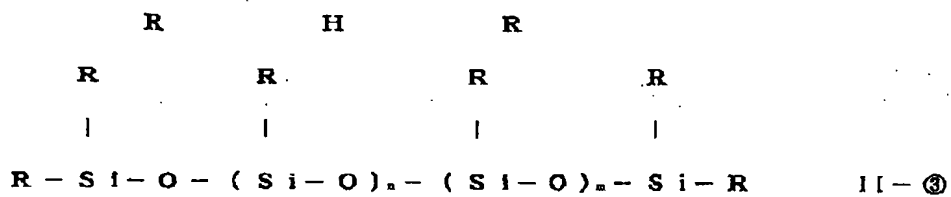
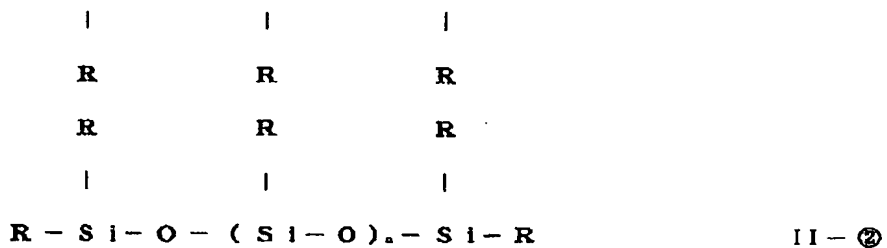
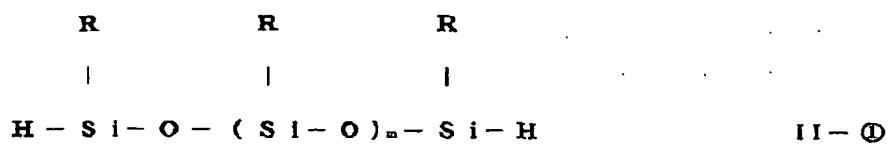
【0018】

【化2】

7

8

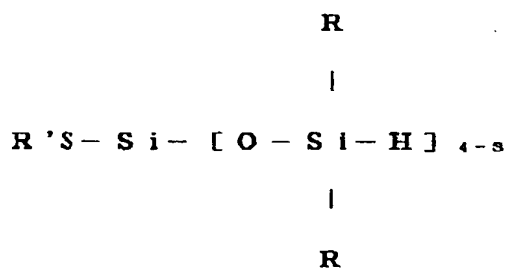
線状オルガノハイドロジェンシロキサン (II)



【0019】

【化3】

四面体オルガノハイドロジェンシロキサン (III)



【0020】〔式中、R(R')はそれぞれ独立に炭素数1から24のアルキル基及びアルコキシ基；フェニル基、アリール基並びにアリールオキシ基の中から選ばれた1種または2種以上の置換基であり、好ましくはメチル基である。nは2から100、好ましくは5から80、mは1から100、sは0から2の整数である。各々の置換基のRは同じものであっても異なってもよい。〕

【0021】エラストマーの製造にあたり、前記ゴム架橋剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対して3〜7重量部である。架橋剤の配合量がこれより少ないと、十分な架橋が得られずエラストマーのゴム特性が充分でない場合がある。一方、架橋剤の配合量がこれより多くてもその効果は殆ど増加せず架橋剤のブリードが生ずる場合がある。つぎに、ハイドロシリル化触媒(ゴム架橋触媒)は、前記のゴム架橋剤によるハイドロシリル化反応を促進する触媒であり、代表的な触媒としては、パラジウム、ロジウム、白金などの第VIII族遷移金属、またはこれらの化合物、錯体などが挙げられる。具体的にはジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸等が挙げられる。この中では塩化白金酸や白金のビニルシロキサン錯体(カールステッド触媒)のような白金系触媒を用いることが好ましい。

【0022】ハイドロシリル化触媒をゴムに分散させるにあたっては、あらかじめ液体成分に溶解して用いる方法、あるいは固体成分に担持させて用いる方法があるが、分散性、作業性の観点から、固体成分の1種以上に担持させて用いるのが好ましい。このような具体的な方法としては、触媒をアルコール溶媒等に溶解しシリカなどの固体成分に担持させる方法がある。このような固体成分としては吸着能力を有する担体が用いられ、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等の無機フィラーが挙げられ、これらの中でも合成けい酸を用いることが好ましい。これら担体に担持された触媒の調製法は公知の方法を用いてよい。

【0023】またハイドロシリル化触媒の配合量は、ゴム成分100重量部に対して0.001〜5重量部、好ましくは0.005〜2重量部である。配合量が前記の範囲より少ないと反応速度が遅くなり十分な架橋に至る時間が長くなる。一方、前記の範囲を越えても効果の増加はほとんどないばかりか最終製品の異物となる恐れがある。

【0023】連続相

(d) 加水分解性シラン基を含有するポリエチレン
本発明組成物の連続相に用いられる、加水分解性シラン基を含有するポリエチレンは、エラストマーに良好な成形加工性を付与する。このポリエチレンは、好ましくは

シラノール縮合触媒を添加して成形した後、水分との接触により後架橋を行うことができる。また、本発明のエラストマー組成物は良好な成形加工性、加硫ゴムと同等以上のゴム弾性を有する点が特徴である。このような相反する特徴を両立させるため、連続相である加水分解性シラン基を含有するベース樹脂は、分散相のエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと相溶性の良いポリエチレンを選択することが好ましい。このような加水分解性シラン基を含有するポリエチレンは、ベース樹脂に有機不飽和シラン及び遊離ラジカル発生剤を所定量混合し熔融混練することにより容易に製造することができる。

【0024】ポリエチレンとしては、高密度タイプ(HDPE)、中密度タイプ(MDPE)、低密度タイプ(LDPE)、直鎖状中低密度タイプ(L-LDPE)等が挙げられる。すなわちLDPEとしては、密度が0.915〜0.935g/cm³で、MFRが好ましくは0.1〜50g/10min、さらに好ましくは0.5〜10g/10min、最も好ましくは1〜3g/10minのものが挙げられる。L-LDPEとしては、密度が0.910〜0.945g/cm³で、MFRが0.1〜50g/10min、さらに好ましくは0.5〜10g/10min、最も好ましくは1〜3g/10minのものが挙げられる。HDPEとしては、密度が0.935〜0.969g/cm³で、MFRが好ましくは0.1〜50g/10min、さらに好ましくは0.5〜20g/10min、最も好ましくは1〜10g/10minのものが挙げられる。ポリエチレンのMFRが前記の下限值より小さいと押出加工性が悪くなる傾向にあり、上限値を越えると架橋度の低下を引き起こす傾向にある。また、ポリエチレンの密度が前記の下限值より小さいと加熱変形等の耐熱性の低下を引き起こす傾向にあり、上限値を越えるとL-LDPEの場合は押出加工性が悪くなる傾向にあり、LDPEの場合は工業的に製造が困難となる。これらポリオレフィン単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0025】有機不飽和シランは、ベース樹脂相互の架橋点となるべくベース樹脂にグラフトされるものである。有機不飽和シランとして具体的には一般式 $RR'SiY_2$ (Rは1価のオレフィン不飽和炭化水素基、Yは加水分解しうる有機基、R'は脂肪族飽和炭化水素基あるいはYとおなじもの)で表される化合物が使用できる。特にR'がYと同一で一般式 $RSiY_3$ で表される有機シランを利用することが好ましい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等があげられる。これらのうちビニルトリメトキシシランが特に好ましい。遊離ラジカル発生剤はシラングラフト化反応の開始剤として働く。本発明において使用される遊離ラジカル発生剤は重合開始作

用の強い種々の有機過酸化化合物及びパーエステルが用いられる。例えばジクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

【0026】加水分解性シラン基を含有するポリエチレンを製造するには、前記のベース樹脂 100 重量部に対し、有機不飽和シラン 0.1~8 重量部、遊離ラジカル発生剤 0.01~0.8 重量部の範囲内で配合され、好ましくは有機不飽和シラン 1~6 重量部、遊離ラジカル発生剤 0.05~0.5 重量部である。有機不飽和シランの配合量が下限値を下回る場合は十分なグラフト化が起らず、上限値を上回る場合は成形不良を起こす傾向があると同時に経済的でない。また、遊離ラジカル発生剤の配合量が下限値を下回る場合は十分なシラングラフト化反応が進行せず、上限値を上回る場合は押出加工性が低下すると同時に成形表面が悪くなる傾向がある。かかる加水分解性シラン基を含有するポリエチレンの配合量は、共重合体ゴム 100 重量部に対し 10~120 重量部、好ましくは 15~70 重量部、最も好ましくは 20~50 重量部である。配合量が 120 重量部を越えると得られるエラストマー状組成物のゴム弾性が低下する。一方、配合量が 10 重量部未満では加工性が悪くなる。

【0027】添加剤

(e) プロセスオイル

本発明においては、得られる組成物の硬度を調整し、柔軟性を与える目的でプロセスオイルを添加する。一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルとよばれる鉱物油系ゴム軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、パラフィン鎖の 3 者を組み合わせた混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数の 50% 以上占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が 30% から 45% のものがナフテン系、芳香族炭素数が 30% を越えるものが芳香族系とされる。本発明で用いられるオイルは、上記区分でパラフィン系のものが好ましく、ナフテン系、芳香族系のもは分散性、溶解性の点で好ましくない。パラフィン系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動粘度が 20~500 cSt、流動点が -10~-15℃および引火点が 170~300℃を示すものが好ましい。パラフィン系オイル (e) の配合量はゴム成分 100 重量部に対して 0.05~150 重量部、好ましくは、10~120 重量部、さらに好ましくは 20~100 重量部である。配合量が 150 重量部を越えると軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を生じる恐れがあり、機械的性質を低下させる傾向がある。

【0028】また、本発明のエラストマー組成物に、必

要に応じて無機充填剤を配合してもよい。この無機充填剤は、増量剤として製品コストの低下をはかり得るだけでなく、品質改良(耐熱保形、難燃性付与等)に積極的効果を付与する利点もある。このような無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等があり、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーネスブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうちタルク、炭酸カルシウムは経済的にも有利で好ましい。さらに必要に応じて、その他の各種添加剤を添加することができる。このような添加剤の例をあげると、造核剤、外滑剤、内滑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、着色剤、難燃剤、シリコン系オイル(オルガノシロキサン、シランカップリング剤等)が挙げられる。また、ポリプロピレン、熱可塑性ウレタン樹脂のような他の熱可塑性樹脂、各種の相溶化剤をブレンドすることもできる。

【0029】動的熱処理

前記のゴム成分、加水分解性シラン基を含有するポリエチレン及び、SiH基を2つ以上有するシリコン系架橋剤及びハイドロシリル化触媒を混合し、動的に熱処理を行う方法としては、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられる公知の方法がいずれも採用されてよい。動的熱処理は、基本的には機械的熔融混練であり、かかる処理には単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー、ブラベンダー、ロール等を用いることができる。動的処理において各成分の添加順序は特に限定されず、例えば、ゴム、樹脂成分を前もってヘンシェルミキサー、ブレンダー等の混合機で予備混合した後、上記の混練機で熔融混練し、次いで架橋剤、触媒成分を添加し動的架橋を行ってもよく、また、使用するゴムのスコッチ時間が十分長い場合は触媒以外の成分を前もって熔融混練し、さらにハイドロシリル化触媒を添加し熔融混練する等の添加方法を採用してもよい。熔融混練温度は、180~300℃、剪断速度は100~5000/secの範囲から適宜に選択してよい。特にゴムの高分散を達成するには、1.0~5.5mmのクリアランスを有し、150~500m/分という極めて高い剪断速度で、異方向に回転する二軸混練機によって熔融混練することが望ましい。

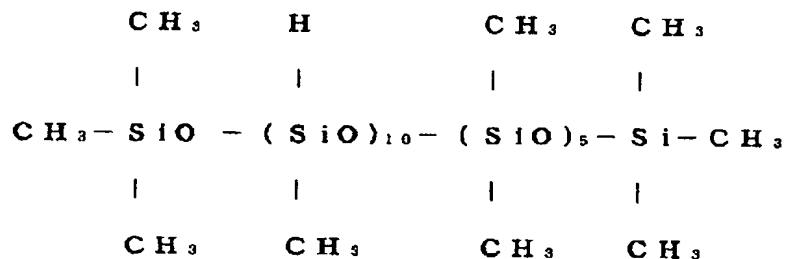
【0030】成形及び水架橋

前記の工程により熔融混練し動的熱処理を行った組成物には、シラノール縮合触媒を加えるのが好ましい。通常、かかる触媒を用いることにより水架橋反応において実用的な反応速度が得られる。ここで用いられるシラノール縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウリレート、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、チタン酸テトラブチルエステル、ステアリン

酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機金属化合物が挙げられる。シラノール縮合触媒の添加量は、加水分解性シラン基を含有するポリエチレン100重量部に対して、0.001～3重量部、好ましくは0.005～1重量部である。シラノール縮合触媒の添加量が、0.001重量部未満であると十分に架橋が進行せず、一方、3重量部を越えると局部的に硬化が進行し外観が悪化する傾向にある。

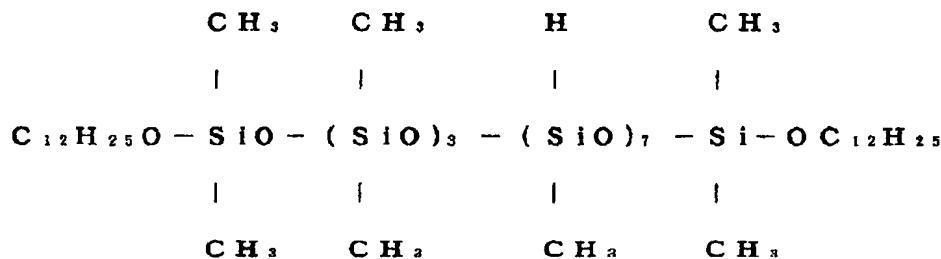
【0031】シラノール縮合触媒を添加するには、従来公知の方法がいずれも採用されてよい。例えば、そのまま添加してもよく、樹脂とのマスターバッチ又は溶媒に希釈して添加してもよく、あるいはフィラーに担持して添加してもよい。必要によりシラノール縮合触媒を添加した組成物は、十分にドライブレンドした後、公知の熱可塑性樹脂成形機を用いて所望の形状に成形することができる。このような成形は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の種々の方法により行うことができる。このようにして成形されたエラストマー組成物を水分と接触させることにより、加水分解性シラン基を含有するポリエチレンが水架橋して、連続相が硬化する。水架橋を行うには、温熱水中、適当な時間にわたり浸漬を行う。例えば60℃程度の温水中に24時間程度浸漬したり、100℃の沸騰水中で2時間程度浸漬する。又、水蒸気の充満した部屋の中に2時間程度放置する方法等、適宜の方法を選択することができる。このようにして得られた成形エラストマー組成物は、高温下においても優れたゴム特性を有する。

【0032】



【0035】<架橋剤③>

日本ユニカー(株)製



【0036】<架橋剤④>テトラメチルーチウラムジサルファイド100部に対して硫黄26部の混合物からなる硫黄系架橋剤(特開平1-236250号公報に記

*【実施例】つぎに、本発明を実施例及び比較例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。以下において、ベース樹脂をシラングラフト化して得られた加水分解性シラン基を含有するポリエチレンをシラングラフトマーと記述する。実施例及び比較例において用いた各成分は以下のとおりである。

エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム<EPDM>

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM(株)製ケルタンK712

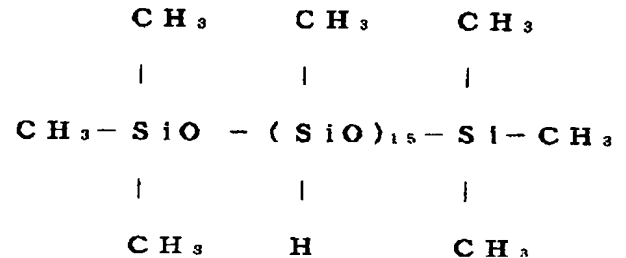
[プロピレン含量:40重量%,ムーニ粘度ML₁₄(125℃):63,ヨウ素価:16]

【0033】ゴム架橋剤

<架橋剤①>

日本ユニカー(株)製

【化4】



【0034】<架橋剤②>

日本ユニカー(株)製

【化5】

※【化6】

載)

【0037】ハイドロシリル化触媒

<担持触媒①>塩化白金酸6水和物(安田薬品社製)の

3重量% 2-プロパノール溶液を調製し、この溶液10gをコロイダルシリカ（日本アエロジル製 アエロジル200）100g中に担持させて調製した。

<ロジウム触媒②>ビス-シクロオクタジエンロジウム塩1gを低密度ポリエチレン（比重0.923）500g中に溶融混練することにより調製した。

【0038】加水分解性シラン基を有するポリオレフィン

<シラングラフトマー①>低密度ポリエチレン樹脂、日本ユニカー(株)製NUC9025 [MFR (230℃) = 3.2g/10分、密度0.922g/cm³] 100重量部に対して、ビニルトリエトキシシラン2重量部、ジクミルパーオキサイド0.15重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

<シラングラフトマー②>線状低密度ポリエチレン樹脂、住友化学工業(株)製SUMIKATHENE α FZ 203-O [MFR (190℃) = 2.0g/10分、密度0.932g/cm³] ジクミルパーオキサイド0.1重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

<シラングラフトマー③>高密度ポリエチレン樹脂、日本ポリオレフィン(株)製J-REX-HD5050 [MFR (190℃) = 5.0g/10分、密度0.950g/cm³] ジクミルパーオキサイド0.1重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

【0039】その他の成分

<PP>ポリプロピレン樹脂、住友化学工業(株)製W501 [MFR (230℃) = 3.1g/10分]

<オイル>出光興産(株)製ダイアナプロセスオイルPW-380 [パラフィン系プロセスオイル、動粘度: 381.6cst (40℃)、30.1 (100℃)、平均分子量746、炭分析値: CA=0%、CN=27%、CP=73%]

<縮合触媒(シラノール縮合触媒)>ジブチル錫ジラウレート

【0040】〔実施例1～5〕表1の各実施例に記載の成分のうち、ハイドロシリル化触媒とシラノール縮合触媒を除く成分を混合して十分ドライブレンドした。つぎに、この混合物をニーダを用い約200℃にて20分溶融混練しロールシートにした。このロールシートを室温*

*まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化し、動的架橋に供するポリエチレンを得た。このペレットに表1に記載のハイドロシリル化触媒を添加し、2軸混練機を使用して800/secの剪断速度でベース樹脂に応じて十分可塑化するように(樹脂温度: 190～230℃)混練を行い水硬化性エラストマー組成物を得た。しかる後、シラノール縮合触媒を添加し、この組成物を用いて射出成形を行った。得られた成形品を80℃の温水中にて3時間処理して架橋を促進して下記(1)～(4)に示す諸物性の評価を行った。一方、水硬化性エラストマー組成物にシラノール縮合触媒を加えて押出成形し、80℃の温水中にて3時間処理して下記(5)により成形性を評価した。

【0041】〔比較例1～3〕比較例1は、シラングラフトマーの代わりに米国特許第4803244号に記載されているポリプロピレンを連続相として用いた以外は実施例と同様にしてエラストマー組成物を製造した(水架橋は行えない)。また、比較例2～3では、架橋剤として、テトラメチルーチウラムジサルファイド及び硫黄の混合物を用いた以外は実施例と同様にしてエラストマー組成物を製造した。得られた各エラストマーの評価項目を以下に示す。

【0042】評価

(1) 硬度 (JIS K6301 Aタイプ)

(2) 圧縮永久歪みCS [%] (JIS K6301、25%圧縮 70℃×100HR、25℃×100HR)

(3) 耐油性 [%] (JIS K6301、No3試験油(潤滑油)を使用し、70℃で2時間、50×50×t2の試験片を浸漬し、浸漬前後の重量変化(%)を求め

た。)

(4) 耐光変色性

ナチュラルの組成物をサンシャインウエザーオメーターを用いて、88℃1000hr処理を施し、色差を測定した。

(5) 成形性 (φ50mm押出機を用いてL/D=20のスクルー、100mm×t0.5のダイスを用いてC/R=3.0、混練温度200℃、回転数100rpmにて、150×500mmのテープを作成し、目視にて表面を観察し、直径100ミクロン以上のブツを10つ以上観察した場合は×、2～9つ観察した場合は△、1つ以下のブツしか観察しなかった場合は○とした。)

下記の表1、2より明かなように本発明のエラストマー組成物は、高温時のゴム弾性、低温耐衝撃性及び耐油性に優れると共に優れた成形性を有する。

【0043】

【表1】

| | 実 施 例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組 成 ・ 重 量 部 | E P D M | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| | シランク'ラフトマー① | 4 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | シランク'ラフトマー② | 0 | 4 0 | 0 | 0 | 0 |
| | シランク'ラフトマー③ | 0 | 0 | 4 0 | 2 5 | 5 0 |
| | 架橋剤① | 4 | 4 | 4 | 7 | 0 |
| | 架橋剤② | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| | 担持触媒① | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | オイル | 7 0 | 2 0 | 5 0 | 1 0 0 | 2 0 |
| | 縮合触媒 | 0. 1 | 0. 1 | 0. 1 | 0. 1 | 0. 1 |
| 物 性 | 硬度 | 6 0 | 7 1 | 6 5 | 5 5 | 7 8 |
| | C S (%) 25℃ | 1 7 | 1 5 | 1 4 | 2 4 | 1 9 |
| | C S (%) 70℃ | 2 7 | 2 0 | 2 0 | 2 8 | 2 6 |
| | 耐油性(%) | 9 | 1 0 | 8 | 1 0 | 9 |
| | 耐光変色性 | 7 | 7 | 7 | 8 | 9 |
| | 成形性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0044】

【表2】

| | 比 較 例 | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|---------------|-------|-------|------|
| 組 成 ・ 重 量 部 | E P D M | 1 0 0 | 1 0 0 | 0 |
| | P P | 4 0 | 0 | 0 |
| | シランク・ラフトマー① | 0 | 4 0 | 0 |
| | シランク・ラフトマー③ | 0 | 0 | 4 0 |
| | 架橋剤⑤ | 7 | 0 | 0 |
| | 架橋剤④ | 0 | 3. 5 | 3. 5 |
| | ロジウム触媒② | 7 | 0 | 0 |
| | オイル | 1 0 0 | 7 0 | 5 0 |
| | 縮合触媒 | 0. 1 | 0. 1 | 0. 1 |
| 物 性 | 硬度 | 6 4 | 5 5 | 6 7 |
| | C S (%) 25℃ | 2 3 | 3 8 | 3 9 |
| | C S (%) 70℃ | 3 1 | 4 9 | 5 7 |
| | 耐油性 (%) | 1 6 | 1 3 | 1 4 |
| | 耐光変色性 | 8 | 1 1 | 1 4 |
| | 成形性 | ○ | × | × |